(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102515870 B

(45)授权公告日 2013.04.17

(21)申请号 201110411123.0

(22)申请日 2011.12.10

(73)专利权人 西北工业大学

地址 710072 陕西省西安市友谊西路 127 号

(72)发明人 王一光 皮慧龙 范尚武 成来飞 张立同

(74)专利代理机构 西北工业大学专利中心 61204

代理人 王鲜凯

(51)Int.Cl.

C04B 41/87(2006.01)

C04B 35/80(2006.01)

C04B 35/84(2006.01)

(56)对比文件

CN 101811892 A,2010.08.25, 说明书全文.

CN 101885623 A,2010.11.17, 说明书全文.

CN 101905979 A,2010.12.08, 说明书全文.

CN 101555166 A,2009.10.14, 说明书全文.

CN 101550030 A,2009.10.07, 说明书全文.

审查员 吴良策

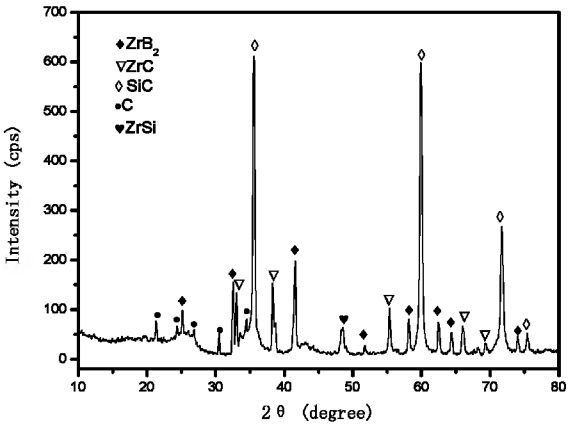
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54)发明名称

一种 C/SiC-ZrB_2-ZrC 超高温陶瓷基复合材料的制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种 C/SiC-ZrB_2-ZrC 超高温陶瓷基复合材料的制备方法，通过真空压力浸渍法将 B_4C 和 C 有机先驱体引入 C/SiC 复合材料中，固化后在热处理将 C 有机前驱体裂解并打开材料中被其封闭气孔。然后通过反应熔体渗透法在温度高于硅锆合金条件下利用硅锆合金与 B_4C、C 反应原位生成 SiC、ZrB_2、ZrC，制备 C/SiC-ZrB_2-ZrC 复合材料。本发明利用真空压力浸渍法在 C/SiC 复合材料中引入 B_4C 和 C 有机先驱体，利用反应熔体渗透法使硅锆合金与 B_4C、C 反应原位生成 SiC、ZrB_2、ZrC，生成的 ZrB_2、ZrC 晶粒细小、体积含量高，有效的提高了抗烧蚀性能和力学性能。



CN 102515870 B

1. 一种 C/SiC-ZrB_2-ZrC 超高温陶瓷基复合材料的制备方法，其特征在于步骤如下：

步骤 1：

复合材料预制体制备：将开气孔率为 20vol%~30vol% 的 C/SiC 复合材料预制体用超声波清洗至少 30 分钟，烘箱中 80℃ ~100℃烘干得到 C/SiC 预制体；

浆料制备：将 C 有机前驱体、六次甲基四胺溶解在无水酒精中，然后加入 B_4C 粉并球磨 24 小时以上得到浆料 a；C 有机前驱体和 B_4C 粉质量比为 1~2，六次甲基四胺质量为 C 有机前驱体质量的 0.1 倍；通过无水酒精的含量控制浆料的粘度为 50~100mPa·s；调节 pH 值为 10~11；

步骤 2 真空压力浸渍：将 C/SiC 预制体真空压力浸渍在浆料 a 中，真空度为 -0.08MPa~-0.10MPa，压力为 0.8MPa-1.0MPa；将浆料中的 B_4C 和 C 有机前驱体浸渍进步骤 1 的 C/SiC 预制体中；

步骤 3 固化裂解：将步骤 2 制备的材料在烘箱中依次在 80℃和在 150℃分别固化 2 小时，然后在氩气保护下 900℃ ~1800℃热处理 2 小时裂解 C 有机前驱体，并使材料中被 C 有机前驱体封闭的孔打开，得到 C/SiC-B_4C-C；

步骤 5 反应熔体渗透 RMI：在高于硅锆合金熔点 100℃ ~150℃的真空条件下将硅锆合金渗入至 C/SiC-B_4C-C 中与 B_4C、C 反应原位生成抗烧蚀成分 ZrB_2、ZrC，得到制备完成的 C/SiC-ZrB_2-ZrC 复合材料。

2. 根据权利要求 1 所述的 C/SiC-ZrB_2-ZrC 超高温陶瓷基复合材料的制备方法，其特征在于：所述 B_4C 为粉末且粒径小于 1μm。

3. 根据权利要求 1 所述的 C/SiC-ZrB_2-ZrC 超高温陶瓷基复合材料的制备方法，其特征在于：所述 C 有机前驱体是酚醛树脂、呋喃树脂或硅烷树脂。

一种 C/SiC-ZrB_2-ZrC 超高温陶瓷基复合材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种 C/SiC-ZrB_2-ZrC 超高温陶瓷基复合材料的制备方法，尤其是一种用 ZrB_2、ZrC 对 C/SiC 陶瓷基复合材料抗烧蚀性能基体改性的方法。

背景技术

[0002] 连续碳纤维增韧碳化硅陶瓷基复合材料 (C/SiC) 是一种理想的高温结构材料，具有耐高温、低密度、高强度、抗热震等一系列优点，在航空发动机热端部件、航天飞机热防护系统和火箭发动机喷管等领域有广泛的应用和前景。在温度低于 1700℃的环境下，C/SiC 表面存在 SiO_2 氧化层，具有极好的抗烧蚀和抗氧化能力。大气层再入飞行器鼻锥、机翼前缘和火箭发动机喷管温度等热端部件的温度都超过 1800℃，在这种温度环境下，C/SiC 主动氧化失去表面 SiO_2 保护层，抗烧蚀和抗氧化性能急剧下降容易导致构件失效。

[0003] 过渡族金属元素硼化物和碳化物具有超过 3000℃的超高熔点，被称为高高温陶瓷 (UHTC)。超高温陶瓷具有极高熔点、高硬度、高温强度等一系列优点，被认为是极端热和化学环境下的候选材料，因此在 C/SiC 复合材料中添加超高温陶瓷材料成为一种提高其高温阶段抗烧蚀能力的有效方法。超高温陶瓷中锆的硼化物 (ZrB_2) 和碳化物 (ZrC) 因为其良好的化学稳定性、高导热性、相对较低的密度逐渐成为研究的重点。

[0004] C/SiC-ZrB_2-ZrC 复合材料的制备一般直接将 ZrB_2、ZrC 颗粒引入 C/SiC 中，文献“Yiguang Wang, Wen Liu, Laifei cheng, Litong Zhang et al. Preparation and properties of 2D C/SiC ultra high temperature ceramic composites[J]Material Science and Engineering A524(2009)129-133”中将涂覆 ZrB_2 颗粒聚碳硅烷 (PCS) 浆料二维碳纤维布堆叠固化裂解后化学气相沉积 (CVI)SiC 基体制备 2D C/SiC-ZrB_2 复合材料。文献“Z. Wang, S. M. Dong, et al. Mechanical properties and micristructures of Cf/SiC-ZrC composites using T700SC carbon fibers as renforcements”将涂覆 ZrC 颗粒聚碳硅烷 (PCS) 浆料二维碳纤维布堆叠一定压力下固化裂解后制备了 C_f/SiC-ZrC。通过这种方法制备的材料 ZrB_2、ZrC 含量较高，但层间结合差导致力学性能、烧蚀性能大大降低。童长青、成来飞、殷小玮等采用浆料浸渍法将 ZrB_2 颗粒引入 C/SiC(航空材料学报第 4 期第 29 卷)，从而提高了材料的力学性能，但引入 ZrB_2 体积分数不超过 5vol%，且材料中有残余硅，材料烧蚀性能也不理想。王一光、朱晓娟等人采用反应熔体渗透法 (RMI) 利用金属 Zr 和 C/C 复合材料基体 C 反应制备了 C/C-ZrC 复合材料 (Journal of Material Science and Engineering A 524(2009)129-133)，材料的抗烧蚀性相比上述材料得到明显提高。

[0005] 但是，由于浆料涂覆产生的基体结合弱、浆料浸渍 ZrB_2、ZrC 的体积分数低，仍会导致出现材料力学性能和烧蚀性能不好的问题。

发明内容

[0006] 要解决的技术问题

[0007] 为了避免现有技术的不足之处，本发明提出一种 C/SiC-ZrB_2-ZrC 超高温陶瓷基

复合材料的制备方法，能够克服现有技术由于浆料涂覆产生的基体结合弱、浆料浸渍 ZrB_2、ZrC 的体积分数低，导致材料力学性能和烧蚀性能不好的问题。

[0008] 技术方案

[0009] 一种 C/SiC-ZrB_2-ZrC 超高温陶瓷基复合材料的制备方法，其特征在于步骤如下：

[0010] 步骤 1：

[0011] 复合材料预制体制备：将开气孔率为 20vol％～ 30vol％的 C/SiC 复合材料预制体用超声波清洗至少 30 分钟，烘箱中 80℃～ 100℃烘干得到 C/SiC 预制体；

[0012] 浆料制备：将 C 有机前驱体、六次甲基四胺溶解在无水酒精中，然后加入 B_4C 粉并球磨 24 小时以上得到浆料 a；C 有机前驱体和 B_4C 粉质量比为 1 ～ 2，六次甲基四胺质量为 C 有机前驱体质量的 0.1 倍；通过无水酒精的含量控制浆料的粘度为 50 ～ 100mPa•s；调节 PH 值为 10 ～ 11；

[0013] 步骤 2 真空压力浸渍：将 C/SiC 预制体真空压力浸渍在浆料 a 中，真空度为 -0.08MPa ～ -0.10MPa，压力为 0.8MPa-1.0MPa；将浆料中的 B_4C 和 C 有机前驱体浸渍进步骤 1 的 C/SiC 预制体中；

[0014] 步骤 3 固化裂解：将步骤 2 制备的材料在烘箱中依次在 80℃和在 150℃分别固化 2 小时，然后在氩气保护下 900℃～ 1800℃热处理 2 小时裂解 C 有机前驱体，并使材料中被 C 有机前驱体封闭的孔打开，得到 C/SiC-B_4C-C；

[0015] 步骤 5 反应熔体渗透 RMI：在高于硅锆合金熔点 100℃～ 150℃的真空条件下将硅锆合金渗入至 C/SiC-B_4C-C 中与 B_4C、C 反应原位生成抗烧蚀成分 ZrB_2、ZrC，得到制备完成的 C/SiC-ZrB_2-ZrC 复合材料。

[0016] 在步骤 1 中制备的浆料是将 B_4C 粉加入质量分数 0.5％～ 1％的纤维素钠 CMC 水溶液中球磨 24 小时以上得到浆料 b，在步骤 2 中将 C/SiC 预制体真空压力浸渍在浆料 b 中；通过水溶液的含量控制浆料的粘度为 50 ～ 100mPa • s，调节 PH 值为 10 ～ 11。

[0017] 在步骤 1 中制备的浆料是将 C 有机前驱体、六次甲基四胺溶解在无水酒精中得到浆料 c，在步骤 2 中将 C/SiC 预制体真空压力浸渍在浆料 c 中；通过无水酒精的含量控制浆料的粘度为 50 ～ 100mPa • s，调节 PH 值为 10 ～ 11。

[0018] 所述 B_4C 为粉末且粒径小于 1um。

[0019] 所述 C 有机前驱体是酚醛树脂、呋喃树脂或硅烷树脂。

[0020] 有益效果

[0021] 本发明提出的一种 C/SiC-ZrB_2-ZrC 超高温陶瓷基复合材料的制备方法，采用真空压力浸渍法在 C/SiC 中引入 B_4C 和 C 有机前驱体，结合反应熔体渗透法利用硅锆合金与 B_4C、C 反应原位生成 SiC、ZrB_2、ZrC，得到的材料含有多种抗烧蚀成分，生成的 ZrB_2、ZrC 晶粒细小、体积含量高，有效的提高了抗烧蚀性能。另外，采用 30vol％气孔率的 C/SiC 作为预制体，有效地保护了碳纤维，保证了复合材料的力学性能。

附图说明

[0022] 图 1：是本发明所制备的 C/SiC-ZrB_2-ZrC 复合材料的抛光截面 X- 射线衍射图谱；

[0023] 图 2：是本发明所制备的 C/SiC-ZrB_2-ZrC 复合材料抛面低倍背散射电子图片；

[0024] 图 3：是本发明所制备的 C/SiC-ZrB_2-ZrC 复合材料抛面高倍背散射电子图片；

[0025] 图 4 :是本发明所制备的 C/SiC-ZrB_2-ZrC 复合材料抛面高倍背散射电子图片。

具体实施方式

[0026] 现结合实施例、附图对本发明作进一步描述 :

[0027] 实施例 1 :

[0028] 步骤 1 :

[0029] 复合材料预制体制备 :将开气孔率为 20vol％ -30vol％的 C/SiC 复合材料预制体用超声波清洗至少 30 分钟,烘箱中 80℃ -100℃烘干得到 C/SiC 预制体 ;

[0030] 浆料制备 :将酚醛树脂溶解在无水酒精中,然后将 B_4C 粉加入酚醛树脂的酒精溶液中在滚筒球磨机上球磨 24 小时以上制备 B_4C 酚醛树脂浆料 ;浆料配比为酚醛树脂、六次甲基四胺、B_4C 粉的质量比为 10 ∶ 1 ∶ 5 ;无水酒精的含量控制浆料的粘度 50-100mPa·s 并用旋转粘度计测定粘度,通过调节 PH 值在 10-11 控制分散性 ;

[0031] 步骤 2 :真空压力浸渍 :C/SiC 预制体和 B_4C 酚醛树脂浆料同时放入在真空罐中,但是不接触 ;抽真空十五分钟,真空度达到 -0.09MPa ;然后将 C/SiC 预制体浸入 B_4C 酚醛树脂浆料中保压 30min,缓慢将气压升至 0.8MPa 保压 30min 取出 ;

[0032] 步骤 3 :固化裂解 :将步骤 2 制备的材料在烘箱中依次 80℃、150℃分别固化 2 小时,然后氩气保护下 900℃ -1800℃热处理 2 小时裂解酚醛树脂,并使材料中被酚醛树脂封闭的孔打开,得到 C/SiC-B_4C-C ;

[0033] 步骤 4 :反应熔体渗透 (RMI) :在高于硅锆合金熔点 100℃ -150℃的真空条件下将硅锆合金渗入至 C/SiC-B_4C-C 中与 B_4C、C 反应原位生成抗烧蚀成分 ZrB_2、ZrC,得到制备完成的 C/SiC-ZrB_2-ZrC 复合材料。

[0034] 实施例 2 :

[0035] 步骤 1 :

[0036] 复合材料预制体制备 :将开气孔率为 20vol％ -30vol％的 C/SiC 复合材料预制体用超声波清洗至少 30 分钟,烘箱中 80℃ -100℃烘干得到 C/SiC 预制体 ;

[0037] 浆料制备 :将呋喃树脂溶解在无水酒精中,然后将 B_4C 粉加入呋喃树脂的酒精溶液中在滚筒球磨机上球磨 24 小时以上制备 B_4C 呋喃树脂浆料 ;浆料配比为呋喃树脂、六次甲基四胺、B_4C 粉的质量比为 10 ∶ 1 ∶ 5 ;无水酒精的含量控制浆料的粘度 50-100mPa·s 并用旋转粘度计测定粘度,通过调节 PH 值在 10-11 控制分散性 ;

[0038] 步骤 2 :真空压力浸渍 :C/SiC 预制体和 B_4C 呋喃树脂浆料同时放入在真空罐中,但是不接触 ;抽真空十五分钟,真空度达到 -0.09MPa ;然后将 C/SiC 预制体浸入 B_4C 呋喃树脂浆料中保压 30min,缓慢将气压升至 0.8MPa 保压 30min 取出 ;

[0039] 步骤 3 :固化裂解 :将步骤 2 制备的材料在烘箱中依次 80℃、150℃分别固化 2 小时,然后氩气保护下 900℃ -1800℃热处理 2 小时裂解呋喃树脂,并使材料中被呋喃树脂封闭的孔打开,得到 C/SiC-B_4C-C ;

[0040] 步骤 4 :反应熔体渗透 (RMI) :在高于硅锆合金熔点 100℃ -150℃的真空条件下将硅锆合金渗入至 C/SiC-B_4C-C 中与 B_4C、C 反应原位生成抗烧蚀成分 ZrB_2、ZrC,得到制备完成的 C/SiC-ZrB_2-ZrC 复合材料。

[0041] 实施例 3 :

[0042] 步骤 1 :

[0043] 复合材料预制体制备 :将开气孔率为 20vol% -30vol%的 C/SiC 复合材料预制体用超声波清洗至少 30 分钟,烘箱中 80℃ -100℃烘干得到 C/SiC 预制体 ;

[0044] 浆料制备 :将 B_4C 粉加入质量分数 0.5% -1%的纤维素钠 (CMC) 水溶液中球磨 24 小时以上制备浆料 b, B_4C 质量分数 30% ;将酚醛树脂、六次甲基四胺溶解在无水酒精中制备浆料 c,酚醛树脂质量分数 50% ;通过无水酒精或者 CMC 水溶液的含量控制浆料的粘度 50-100mPa·s 并用旋转粘度计测定粘度,通过调节 PH 值在 10-11 控制分散性 ;

[0045] 步骤 2 :真空压力浸渍 :C/SiC 预制体依次真空压力浸渍 b、c 浆料 ;C/SiC 预制体和浆料 b 同时放入在真空罐中,但是不接触 ;抽真空十五分钟,真空度达到 -0.09MPa ;然后将 C/SiC 预制体浸入浆料 b 中保压 30min,缓慢将气压升至 0.8MPa 保压 30min 取出 ;材料烘干后真空压力浸渍浆料 c,方法一致 ;

[0046] 步骤 3 :固化裂解 :将步骤 2 制备的材料在烘箱中依次 80℃、150℃分别固化 2 小时,然后氩气保护下 900℃ -1800℃热处理 2 小时裂解酚醛树脂,并使材料中被酚醛树脂封闭的孔打开,得到 C/SiC-B_4C-C ;

[0047] 步骤 4 :反应熔体渗透 (RMI) :在高于硅锆合金熔点 100℃ -150℃的真空条件下将硅锆合金渗入至 C/SiC-B_4C-C 中与 B_4C、C 反应原位生成抗烧蚀成分 ZrB_2、ZrC,得到制备完成的 C/SiC-ZrB_2-ZrC 复合材料。

[0048] 实施例 4 :

[0049] 步骤 1 :

[0050] 复合材料预制体制备 :将开气孔率为 20vol% -30vol%的 C/SiC 复合材料预制体用超声波清洗至少 30 分钟,烘箱中 80℃ -100℃烘干得到 C/SiC 预制体 ;

[0051] 浆料制备 :将 B_4C 粉加入质量分数 0.5% -1%的纤维素钠 (CMC) 水溶液中球磨 24 小时以上制备浆料 b, B_4C 质量分数 30% ;将呋喃树脂、六次甲基四胺溶解在无水酒精中制备浆料 c,呋喃树脂质量分数 50% ;通过无水酒精或者 CMC 水溶液的含量控制浆料的粘度 50-100mPa·s 并用旋转粘度计测定粘度,通过调节 PH 值在 10-11 控制分散性 ;

[0052] 步骤 2 :真空压力浸渍 :C/SiC 预制体依次真空压力浸渍 b、c 浆料 ;C/SiC 预制体和浆料 b 同时放入在真空罐中,但是不接触 ;抽真空十五分钟,真空度达到 -0.09MPa ;然后将 C/SiC 预制体浸入浆料 b 中保压 30min,缓慢将气压升至 0.8MPa 保压 30min 取出 ;材料烘干后真空压力浸渍浆料 c,方法一致 ;

[0053] 步骤 3 :固化裂解 :将步骤 2 制备的材料在烘箱中依次 80℃、150℃分别固化 2 小时,然后氩气保护下 900℃ -1800℃热处理 2 小时裂解呋喃树脂,并使材料中被酚醛树脂封闭的孔打开,得到 C/SiC-B_4C-C ;

[0054] 步骤 4 :反应熔体渗透 (RMI) :在高于硅锆合金熔点 100℃ -150℃的真空条件下将硅锆合金渗入至 C/SiC-B_4C-C 中与 B_4C、C 反应原位生成抗烧蚀成分 ZrB_2、ZrC,得到制备完成的 C/SiC-ZrB_2-ZrC 复合材料。

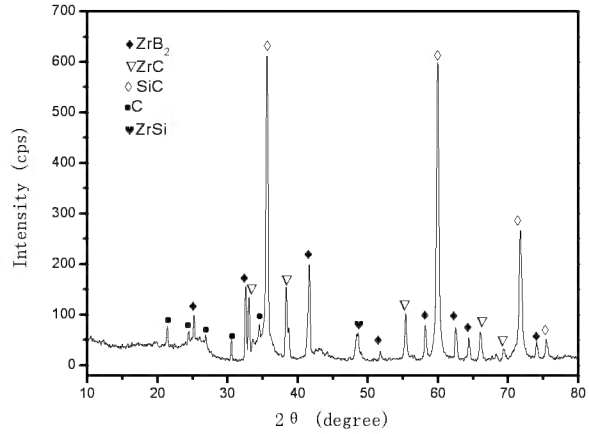

♦ZrB2
▽ZrC
◊ SiC
▪C
♥ZrSi
Intensity (cps)
2θ (degree)

图 1

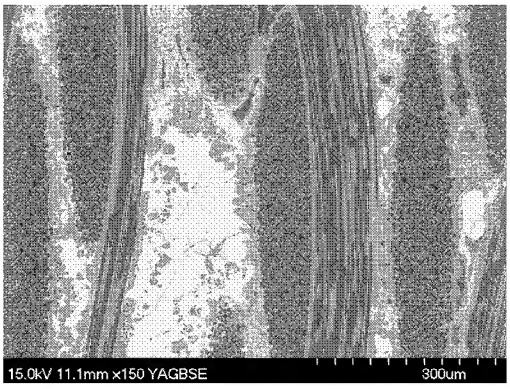

15.0kV 11.1mm x150 YAGBSE
300um

图 2

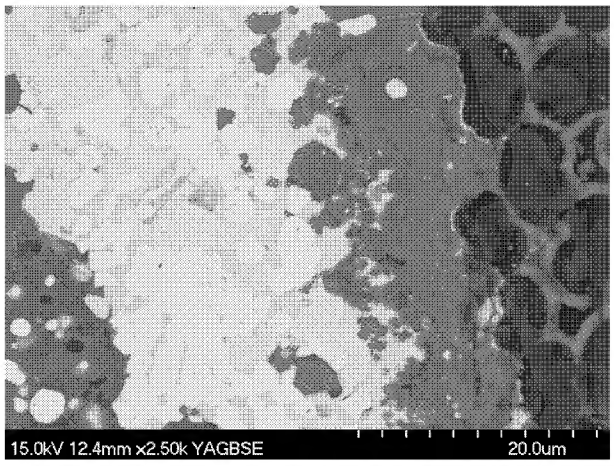

15.0kV 12.4mm x2.50k YAGBSE
20.0um

图 3

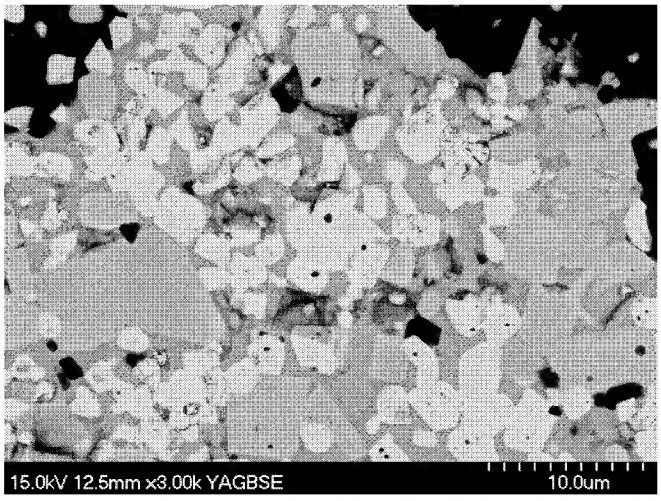

15.0kV 12.5mm x3.00k YAGBSE
10.0um

图 4